

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 18 日 (18.08.2005)

PCT

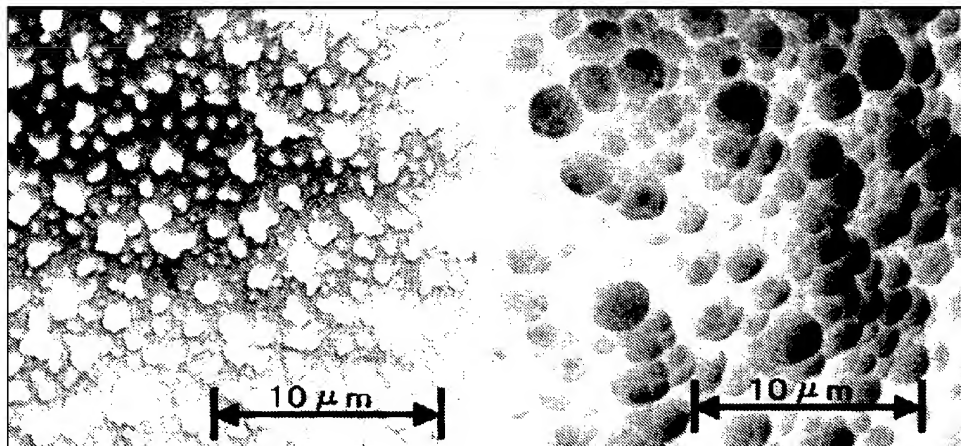
(10) 国際公開番号  
WO 2005/075536 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 61/12, H01B 1/12, H01M 4/86 // 10/40, 14/00 田市垂水町 3 丁目 9 番 3 0 号 イーメックス株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001701 (74) 代理人: 宮崎 伊章 (MIYAZAKI, Tadaaki); 〒5640063 大阪府吹田市江坂町 1 丁目 2 3 番 4 3 号 ファサード江坂ビル 9 階 宮崎国際特許事務所 Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 4 日 (04.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-029342 2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イーメックス株式会社 (EAMEX CORPORATION) [JP/JP]; 〒5640062 大阪府吹田市垂水町 3 丁目 9 番 3 0 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原 進 (HARA, Susumu) [JP/JP]; 〒5640062 大阪府吹田市垂水町 3 丁目 9 番 3 0 号 イーメックス株式会社内 Osaka (JP). 座間 哲司 (ZAMA, Tetsuji) [JP/JP]; 〒5640062 大阪府吹
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

[続葉有]

(54) Title: FILMY OBJECT OF CONDUCTIVE POLYMER

(54) 発明の名称: 導電性高分子膜状体



(57) Abstract: A filmy object comprising a conductive polymer, characterized in that (1) the conductive polymer is one obtained by the electrolytic polymerization method and (2) upon immersion in a good solvent, the filmy object expands to come to have a film surface larger by 30% or more than the film area before the immersion.

(57) 要約: 導電性高分子を含む膜状体であって、(1) 前記導電性高分子は電解重合法により得られ、(2) 前記膜状体は、良溶媒に浸漬させた場合に、該膜状体の膜面の面積が浸漬前に比べて30%以上増加する膨張を生じることを特徴とする導電性高分子を含む膜状体である。

WO 2005/075536 A1



IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

### 導電性高分子膜状体

### 技術分野

[0001] 電解重合法を用いて得られた導電性高分子の膜状体に関する。

### 背景技術

[0002] ポリピロールなどの導電性高分子の製造方法には、電解重合法および酸化重合法がある。異なる製造方法により得られた導電性高分子は、モノマー成分が同じ場合でも、得られた導電性高分子膜の構造や物理的特性が異なる。特に、電解重合法により得られた導電性高分子の膜は、緻密な膜であるために、酸化重合法で得られた膜よりも物理的強度が優れている。そのため、電解重合法により得られた導電性高分子は、酸化重合法により得られた導電性高分子に比べて耐久性に優れ、膜状で使用する場合に、特に有用である。

[0003] また、導電性高分子膜は、導電性を有するだけではなく、イオンをドーパントとして取り込むことができる。導電性高分子に取り込まれたイオンは、その導電性高分子に電圧を印加することにより、ドーピングと脱ドーピングとを繰り返し行うことができる。このドーピング及び脱ドーピングが電氣的に制御することができることから、導電性高分子については、ドーパントとして機能性分子を用いる種々の機能性膜への応用が行われている。

### 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、電解重合法により得られた導電性高分子の膜は、緻密な構造を有しているために、溶媒に不溶であるだけでなく、膨潤もほとんど生じない。そのため、電解重合法により得られた導電性高分子膜は、溶媒に大きく膨潤し、ゲルポリマーである導電性高分子膜がいまだ得られていない。

[0005] 本発明の目的は、電解重合法により得られた導電性高分子であって、溶媒にも大きく膨潤することができ、ゲルポリマーとしての導電性高分子の膜状体を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、導電性高分子を含む膜状体であって、(1)前記導電性高分子は電解重合法により得られ、(2)前記膜状体は、良溶媒に浸漬させた場合に、すみやかに該膜状体の膜面の面積が浸漬前に比べて30%以上増加する膨張を生じることを特徴とする膜状体を用いることにより、電解重合法により得られた導電性高分子の膜状体であっても、ゲルポリマーとして機能しうることを見出し、本発明に至った。前記膜状体は、大きなイオンがドーピング及び脱ドーピングされる機能性膜として用いることができる。

### 図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施例1における本発明の膜状体についての電子顕微鏡写真の図。

[図2]比較例1における本発明の膜状体についての、電解液側の膜面の表面の電子顕微鏡写真の図。

### 発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明は、導電性高分子を含む膜状体であって、  
(1)前記導電性高分子は電解重合法により得られ、  
(2)前記膜状体は、良溶媒に浸漬させた場合に、該膜状体の膜面の面積が浸漬前に比べて30%以上増加する膨張を生じることを特徴とする膜状体である。前記膜状体は、電解重合法により得られた導電性高分子を含むために、物理的な物性に優れ、しかも溶媒によって大きく膨潤することができるので、ゲルポリマーとして機能することができる。また、前記膜状体は、大きなイオン状体の機能性分子を取り込みと放出をすることができるので、機能性膜としても用いることができる。

[0009] 本発明の膜状体は、電解重合法により得られた導電性高分子を含み、しかも、膜状体を良溶媒に浸漬した場合に該膜状体の膜面の面積が浸漬前に比べて30%以上増加する膨張を生じる。つまり、本発明の膜状体は、前記膜状体が良溶媒への浸漬によって膨潤して、該膜状体の膜面の面積が浸漬前に比べて30%以上増加する特性を有することにより、機能性分子のイオンをドーパントとして取り込み及び放出しやすい。そのため、本発明の膜状体は、電解重合法により得られた大きなイオンをドーパントとする導電性高分子を含む膜状体であっても、機能性膜として用いること

できる。前記膜状体は、より多くの機能性分子の取込み及び放出、及び／又は、機能性分子の容易な取込み及び放出をすることができるために、該膜状体の膜面の面積が浸漬前に比べての面積増加が60%以上であることが好ましく、該面積増加が80%以上であることがより好ましく、該面積増加が100%以上であることが更に好ましい。なお、前記膨潤は、膜状体が、膨潤前の形状と相似形の形状、若しくは膨潤前の形状と同様の形状を保つものであり、形状を維持することなできなくなる状態になることは含まれない。また、前記膨潤は、有限膨潤であり、膜状体が溶解に至る無限膨潤は含まれない。

[0010] 前記良溶媒は、膜状体を膨潤する溶媒の意味であり、特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネート、アセトン、エタノール、1, 2-ジエトキシエタン、1-メチル-2ピロリドン、ジメチルスルホキシドに代表される極性有機溶媒であることが好ましく、プロピレンカーボネート及びアセトンであることがより好ましい。プロピレンカーボネートは、イオンの溶解性に優れており、ドーピング・脱ドーピングをする際の溶媒として優れている。また、アセトンは、代表的な極性有機溶媒であり、しかも電解重合により得られた導電性高分子を作用電極から剥がす際にも好適に用いられる。つまり、アセトンを良溶媒とする導電性高分子は、作用電極から剥がれやすく、製造作業性に優れている。

[0011] 前記良溶媒は、本発明の膜状体の膜特性を示すために用いられるものであり、前記膜状体が機能性膜として用いられる環境に存在する溶媒と一致しなくてもよい。しかし、本発明の膜状体は、機能性分子のイオンのドーピング及び脱ドーピングが、より大きな機能性分子の取込み及び放出、及び／又は、機能性分子の容易な取込み及び放出をすることができるために、前記良溶媒中で行われ、機能性膜として機能することが好ましい。

[0012] 本発明の膜状体は、電解重合法により得られた導電性高分子を含む。前記電解重合法は、公知の電解重合方法を用いることが可能であり、導電性高分子単量体を含む電解液中に作用電極及びその対電極が設置される。前記電解重合法は、物理的な重合条件に関し、定電位法、定電流法及び電気掃引法のいずれをも用いることができる。例えば、前記電解重合法は、電流密度0.01〜20mA/cm<sup>2</sup>、反応温度-7

0〜80℃で行うことができ、良好な膜質の導電性高分子を得るために、電流密度0.1〜2mA/cm<sup>2</sup>、反応温度−40〜40℃の条件下で行うことが好ましく、反応温度が−30〜30℃の条件であることがより好ましい。

[0013] 前記電解重合法において、電解液として用いられる溶媒は、該電解液中に含まれる電解質を所定量以上に溶解することができれば特に限定されるものではない。前記溶媒としては、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及び／またはハロゲン化炭化水素を用いることが、良質な膜を得るために好ましい。これらの溶媒を2種以上併用することもできる。また、乾燥時には、スポンジ状多孔質膜であるために比表面積が大きく、特定分子及び物質の吸着並びに放出が容易となる。

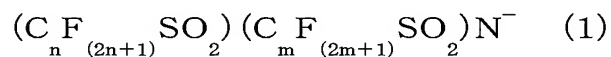
[0014] 前記有機化合物としては、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン(以上、エーテル結合を含む有機化合物)、 $\gamma$ -ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸t-ブチル、1, 2-ジアセトキシエタン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、フタル酸ジエチル(以上、エステル結合を含む有機化合物)、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート(以上、カーボネート結合を含む有機化合物)、エチレングリコール、1-ブタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-オクタデカノール(以上、ヒドロキシル基を含む有機化合物)、ニトロメタン、ニトロベンゼン(以上、ニトロ基を含む有機化合物)、スルホラン、ジメチルスルホン(以上、スルホン基を含む有機化合物)、及びアセトニトリル、ブチロニトリル、ベンズニトリル(以上、ニトリル基を含む有機化合物)を例示することができる。なお、ヒドロキシル基を含む有機化合物は、特に限定されるものではないが、多価アルコール及び炭素数4以上の1価アルコールであることが、膜質が良いために好ましい。なお、前記有機化合物は、前記の例示以外にも、分子中にエーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち、2つ以上の結合あるいは官能基を任意の組合わせで含む

有機化合物であってもよい。

[0015] また、本発明の導電性高分子の製造方法において電解液に溶媒として含まれるハロゲン化炭化水素は、炭化水素中の水素が少なくとも1つ以上ハロゲン原子に置換されたもので、電解重合条件で液体として安定に存在することができるものであれば、特に限定されるものではない。前記ハロゲン化炭化水素としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタンを挙げることができる。前記ハロゲン化炭化水素は、1種類のみを前記電解液中の溶媒として用いることもできるが、2種以上併用することもできる。また、前記ハロゲン化炭化水素は、上記の有機化合物との混合して用いてもよく、該有機溶媒との混合溶媒を前記電解液中の溶媒として用いることもできる。

[0016] 前記電解重合法に用いられる電解液には、電解重合法に用いられる電解液に含まれる導電性高分子の単量体としては、電解重合による酸化により高分子化して導電性を示す化合物であれば特に限定されるものではなく、例えばピロール、チオフェン、イソチアナフテン等の複素五員環式化合物及びそのアルキル基、オキシアルキル基等の誘導体が挙げられる。その中でもピロール、チオフェン等の複素五員環式化合物及びその誘導体が好ましく、特にピロール及び／またはピロール誘導体を含む導電性高分子であることが、製造が容易であり、導電性高分子として安定であるために好ましい。また、上記モノマーは2種以上併用することができる。

[0017] 前記電解重合法に用いられる電解液中に含まれる電解質は、下記の化学式(1)で表されるパーフルオロアルキルスルホニルイミドイオンを含むことが、良溶媒に浸漬させた場合に、該膜状体の膜面の面積が浸漬前に比べて30%以上増加する膨張を生じる導電性高分子を容易に得ることができるので好ましい。



(ここで、n及びmは任意の整数。)

前記パーフルオロアルキルスルホニルイミドイオンを含む電解液を用いた電解重合法により得られた電解重合法により得られた導電性高分子を含む膜状体は、バルク中に前記アニオンが存在することとなる。前記アニオンは、過塩素酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等の従来のドーパントに比べて、大きな分子サイズを有する。そのため、前記導電性高分子は、脱ドーピングにより前記パーフルオロアルキル

スルホニルイミドイオンが放出され、より大きな機能性高分子を取り込むことが容易である。また、前記パーフルオロアルキルスルホニルイミドイオンを含む電解液を用いて電解重合法は、膜表面に孔が多孔状に形成された複数の孔を有し、前記孔の開口部における短径が乾燥時において $0.5\mu\text{m}$ 以上である孔を備えた膜状体を容易に得ることができる。

[0018] 前記パーフルオロアルキルスルホニルイミドイオンは、アニオン中心である窒素原子にスルホニル基が結合し、さらに、置換基である2つのパーフルオロアルキル基を有している。このパーフルオロアルキルスルホニルは $\text{C F}_{n(2n+1)}\text{SO}_2$ で表され、他のパーフルオロアルキルスルホニル基は、 $\text{C F}_{m(2m+1)}\text{SO}_2$ で表される。前記の $n$ および $m$ は、それぞれ1以上の任意の整数であり、 $n$ と $m$ とが同じ整数であってもよく、 $n$ と $m$ とが異なる整数であっても良い。例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ウンデカフルオロペンチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ペンタデカフルオロヘプチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基などを挙げることができる。前記パーフルオロアルキルスルホニルイミド塩としては、例えば、ビストリフルオロメチルスルホニルイミド塩、ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド塩、ビス(ヘプタデカフルオロオクチルスルホニル)イミド塩を用いることができる。

[0019] 上記化学式(1)のパーフルオロアルキルスルホニルイミドイオンは、カチオンと塩を形成することができ、パーフルオロアルキルスルホニルイミド塩として電解重合法における電解液の中に加えられていても良い。パーフルオロアルキルスルホニルイミドと塩を形成するカチオンは、 $\text{Li}^+$ の様に1つの元素から構成されていてもよく、複数の元素より構成されていても良い。前記カチオンは、1価の陽イオンとしてパーフルオロアルキルスルホニルイミドイオンを形成することができ、電解液中で解離することができるルイス酸であれば、特に限定されるものではない。

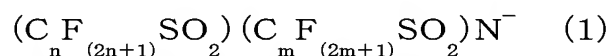
[0020] 前記カチオンが金属元素である場合には、例えばリチウムなどのアルカリ金属から選ばれる元素を用いることができる。また、前記カチオンが分子である場合には、例えば、テトラブチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウムに代表されるアルキルアンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウムなどを用いることができる。



- [0021] 本発明の製造方法における電解重合法の電解液中に含まれるパーフルオロスルホニルイミドイオンは、上記のように、塩基成分であるパーフルオロアルキルスルホニルイミドイオンと酸成分であるカチオンとの組み合わせにより種々の塩を形成することができるが、パーフルオロスルホニルイミド塩は、溶液中の解離が容易であり、入手も容易であることから、ビス(トリフルオロメチル)スルホニルイミドリチウム、ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミドリチウムなどのビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミドリチウム、並びにビス(トリフルオロメチル)スルホニルイミド、及びビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミドなどのビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミドについての、テトラブチルアンモニウム塩、ピリジニウム塩またはイミダゾリジウム塩が好ましい。
- [0022] 前記パーフルオロアルキルスルホニルイミドイオンは、電解重合法における電解液中の含有量が特に限定されるものではないが、十分な電解液のイオン導電性を確保するために、パーフルオロアルキルスルホニルイミド塩として、電解液中に1〜40重量%含まれるのが好ましく、2.8〜20重量%含まれるのがより好ましい。
- [0023] 本発明の導電性高分子の製造方法において、電解重合法に用いられる電解液には、さらにポリエチレングリコールやポリアクリルアミドなどの公知のその他の添加剤を含むこともできる。
- [0024] なお、本願発明の導電性高分子の製造方法においては、作用電極は、電解重合に用いることができれば特に限定されるものではなく、ITOガラス電極、炭素電極や金属電極などを用いることができる。前記金属電極は、金属を主とする電極であれば特に限定されるものではないが、Pt、Ti、Ni、Au、Ta、Mo、Cr、C及びWからなる群より選ばれた金属元素についての金属単体の電極または合金の電極を好適に用いることができる。電極を容易に入手できることから、金属電極に含まれる金属種がNi、Tiであることが特に好ましい。なお、前記合金としては、例えば、商品名「INCOLOY alloy 825」、「INCONEL alloy 600」、「INCONEL alloy X-750」(以上、大同スペシャルメタル株式会社製)を用いることができる。また、溶媒での膨潤収縮を大きくするためには、Pt電極が好ましく、良溶媒中での大きな膨潤が望ましい場合には、ITOガラス電極あるいはプラスチック基板を用いたITO電極を用いることが

好ましい。

- [0025] 本発明の膜状体は、膜形成成分として、電解重合法により得られた導電性高分子を含む。前記膜状体は、電解重合法により得られた導電性高分子を膜形成成分として含むことにより、印加電圧の制御により機能性分子イオンのドーピング及び脱ドーピングをすることができる。前記膜状体は、機能性膜としての機能を失わないことを限度として、金属メッシュ、金属コイル、多孔質高分子、多孔質セラミックス、多孔質ガラス、高分子等の導電性高分子以外の成分を含んでいても良い。前記膜状体は、電圧印可による機能性高分子イオンのドーピング及び脱ドーピングが容易であることから、基体樹脂が導電性高分子であることが好ましく、前記膜状体の樹脂成分全てが電解重合法により得られた導電性高分子であることが更に好ましい。特に、前記膜状体は、樹脂成分全てが電解重合法により得られた導電性高分子であり、該電解重合法が、モノマーがピロール及び／またはピロール誘導体であり、電解液中に式(1)



(ここで、n及びmは任意の整数。)

で表されるパーフルオロアルキルスルホニルイミドイオンを含む

電解重合により得られた導電性高分子であることが、より大きな機能性分子イオンの脱吸収をすることができるので好ましい。

- [0026] 本発明の膜状体は、電解重合法により得られるのであるが、目的の用途に用いるために、電解重合に用いた作用電極から剥離しても良く、作用電極と複合させて用いても良い。前記膜状体を作用電極から剥離する場合には、例えば、電解重合により作用電極上に形成された導電性高分子膜をアセトン等の良溶媒で膨潤させて、ピンセット等を用いて該導電性高分子膜を剥がすことにより、前記膜状体を得ることができる。

- [0027] 本発明の膜状体を機能性膜として用いるために、医薬、農薬、殺虫剤または生物忌避用薬剤などの機能性膜としての機能を発現するための物質(機能性分子)を、機能性膜を使用する前に前記膜状体に含ませる必要がある場合には、前記物質を溶解した良溶媒中で前記膜状体に電圧を印加することにより、前記膜状体は前記物質をイオンの状態で含むことができる。また、機能分子を含む溶液中に本発明の膜

状体を浸漬したり、機能分子を含む気体中に本発明の膜状体を曝すことにより、機能分子を取り込むこともできる。

## 実施例

[0028] 以下に、本発明の実施例及び比較例を示すが、本発明は以下に限定されるものではない。

[0029] (実施例1)

導電性高分子のモノマーであるポリピロール及び表1に記載された塩を表1に記載の溶媒に公知の攪拌方法により溶解し、モノマー濃度を0.25mol/lであり、かつ表1のドーパント塩が濃度0.2mol%である電解液を調製した。この電解液に作用電極として表1に記載の金属種である市販の電極を用い、対向電極として市販のPt電極を用いて、重合電流密度が表1に記載の値である定電流法により電解重合を行った。この電解重合により、表1に記載の導電率及び膜厚を有する導電性高分子膜を作用電極上に得た。前記作用電極状の導電性高分子膜をアセトンに浸し、市販のピンセットを用いて、作用電極から導電性高分子膜を剥がして実施例1の膜状体を得た。

[0030] (実施例2～8)

表1に記載の塩、溶媒、電極及び電流密度で電解重合を行った以外は、実施例1と同様にして、実施例2～4の膜状体を得た。なお、TBAは、テトラブチルアンモニウムを示す。

[0031] (比較例)

表1に記載の塩、溶媒、電極及び電流密度で電解重合を行った以外は、実施例1と同様にして、比較例1の膜状体を得た。

[0032] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
重合条件	塩	$(CF_3SO_2)_2NLi$	$(CF_3SO_2)_2NLi$	$(CF_3SO_2)_2NTBA$	$(CF_3SO_2)_2NTBA$	$CF_3SO_2TBA$
	溶媒	安息香酸メチル	安息香酸メチル	安息香酸メチル	安息香酸メチル	安息香酸メチル
	電極	Ti	Ni	Ti	Pt	Ti
	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	重合時間 (時間)	4	4	4	4	4
特性	導電率 (S/cm)	75.4	34.8	129.0	114.4	107.7
	膜厚 (μm)	19.0	26	32	17	20
	膨潤率 (%)	アセトン	97	97	109	132
		プロピレンカーボネート	85	85	92	120

## [0033] (評価)

実施例1〜4並びに比較例1で得られた導電性高分子の膜状体のそれぞれを、長さ約30mm、幅約30mm、厚さ約0.03mmに裁断して試験片とし、膨潤率を測定した。

## [0034] [膨潤率]

実施例1〜4並びに比較例1で得られた各膜状体の試験片を、それぞれ浸漬する溶媒の数だけ用意し、各試験片について、実際の試験片の長さ及び幅を測定した。ついで、アセトン、及びプロピレンカーボネートに、各試験片が1種類の溶媒に浸漬されるように、実施例1〜4並びに比較例1で得られた各膜状体の試験片を、それぞれ6分間浸漬した。浸漬された各試験片を、溶媒中で、浸漬後の試験片の長さ及び幅を測定した。膨潤率は、次の式を用いて、算出した。なお、試験片の膜面の面積は、各試験片における長さとの積である。

膨潤率(%)

$$= [(浸漬後の試験片の膜面積) - (浸漬前での試験片の膜面積)] \\ \div (浸漬前の試験片の膜面積) \times 100$$

## [0035] (結果)

実施例1〜4の導電性高分子を含む膜状体は、電解重合法により得られた導電性高分子膜であって、しかも溶媒中で30%以上の膨潤をした。特に、実施例3及び実

施例4の膜状体は、100%以上の膨潤をし、非常に大きく膨潤をしたゲルポリマーとしての状態を呈した。これに対して、比較例1の膜状体は、電解重合法により得られた導電性高分子を含む従来の膜状体であり、膨潤率が30%に比べて非常に低い値であった。本発明の膜状体は、溶媒により大きく膨潤をするので、ゲル状の膜体中において、分子運動が固体状膜に比べて容易であるために、機能性膜としても機能分子イオンの吸着及び放出が容易である。実施例1〜4の膜状体のように、本発明の膜状体の膨潤率が30%よりも更に高い値となると、機能分子イオンの吸着及び放出が更に容易である。

[0036] 実施例1の膜状体は、電解重合法により得られた導電性高分子の膜状体であり、その膜面の電子顕微鏡写真の図を図1に示す。図1の右側が電解液側の膜面の表面の電子顕微鏡写真を示し、左側が電極側の膜面の表面の電子顕微鏡写真を示している。図1に示したように、本発明である実施例1の膜状体は、スポンジ状の多孔質構造を有し、比表面積が大きく、大きな機能分子またはイオンであっても、膜内部へ拡散しやすい。これに対して、比較例1の膜状体は、図2に示すように、平滑な膜面を備えている。しかも、比較例1の膜状体は、表面および裏面ともに、平滑な膜面を備えているので、大きな機能分子またはイオンであっても、膜内部へ拡散が容易ではない。

[0037] 図1及び図2の電子顕微鏡写真は、走査電子顕微鏡(商品名「S-3000N」、日立ハイテクノロジー社製)を用い、公知のスパッタリング方法により金を該資料に付着させ、高真空下において撮影する公知の撮影方法を用いて、倍率1000倍で撮影した写真である。図1については、特に画像処理を施すことなく、中心付近を正方形に切り取って、電解液側の膜面についての写真と電極側の膜面についての写真とをつなぎ合わせた図である。

### 産業上の利用可能性

[0038] 本発明の膜状体は、機能性膜として用いることができ、用途に応じて、種々の形態で用いることができる。例えば、本発明の膜状体は、医薬、農薬または家庭用薬剤(ダニ、ゴキブリ及び蚊の殺虫剤など)に代表される薬剤を放出する徐放性を有する支持膜、におい放出電極、薬剤を局所送達するカテーテルの薬剤放出部、薬剤自動

添加システムの薬剤放出部として好適に用いることができる。

[0039] また、本発明の膜状体は、機能性分子イオンの吸着及び放出をすることができるので、高付加価値微量物質の回収用、有害物質の回収除去用、または、電気的な制御により吸着と放出を制御可能な精密分離システム用の機能性分離膜に好適に用いることができる。

[0040] 本発明の膜状体は、機能性分子イオンの吸着及び放出をすることができるので、光電池の光電極用基材、タッチパネル、色素増感型太陽電池の対極、微量有機合成の反応場、電界効果型トランジスタ、触媒の支持膜、燃料電池に代表される電極触媒、及び溶液の組成を電気的に制御する膜状制御部としても好適に用いることができる。

[0041] 本発明の膜状体は、機能性分子イオンの吸着及び放出をすることができるので、水浄化膜、エレクトリックペーパーに代表されるフレキシブルなディスプレイの電極、物質輸送膜、ケミカルモーター、及び分子篩いとしても好適に用いることができる。

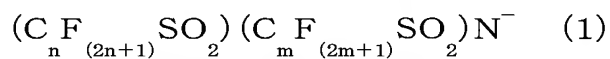
[0042] 本発明の膜状体は、良溶媒に浸漬させた場合に該膜状体の膜面の面積が浸漬前に比べて30%以上増加する膨張生じることができるので、その膨潤特性をも利用して、種々の用途に好適に用いることができる。例えば、本発明の膜状体は、人工皮膚、感触が変わる壁紙、溶媒に対する膨潤収縮を利用した弁、インテリジェントゲート、衝撃吸収剤にも好適に用いることができる。本発明の膜状体は、その膨潤特性をも利用して、脱ドープ後に電解溶液に浸漬することにより、高分子電解質としても好適に用いることができる。

[0043] また、本発明の膜状体は、良溶媒に浸漬させた場合に、該膜状体の膜面の面積が浸漬前に比べて30%以上増加する膨張を生じ、さらに、前記膜状体は、膜表面に孔が多孔状に形成された複数の孔を有して、該孔の開口部における短径が、乾燥時において $0.5\mu\text{m}$ 以上である膜状体でもある。前記膜状体は、孔をも有することから、膜面における表面積が広がるので、エレクトリックノウズ、においセンサ、ガスセンサ、味覚センサ、pHセンサ、湿度センサ、触覚センサに代用されるセンサとして好適に用いることができる。また、前記膜状体は、孔をも有することから、膜面における表面積が広がるので、大容量二次電池及びキャパシタの電極としても、好適に用いるこ

とができる。

## 請求の範囲

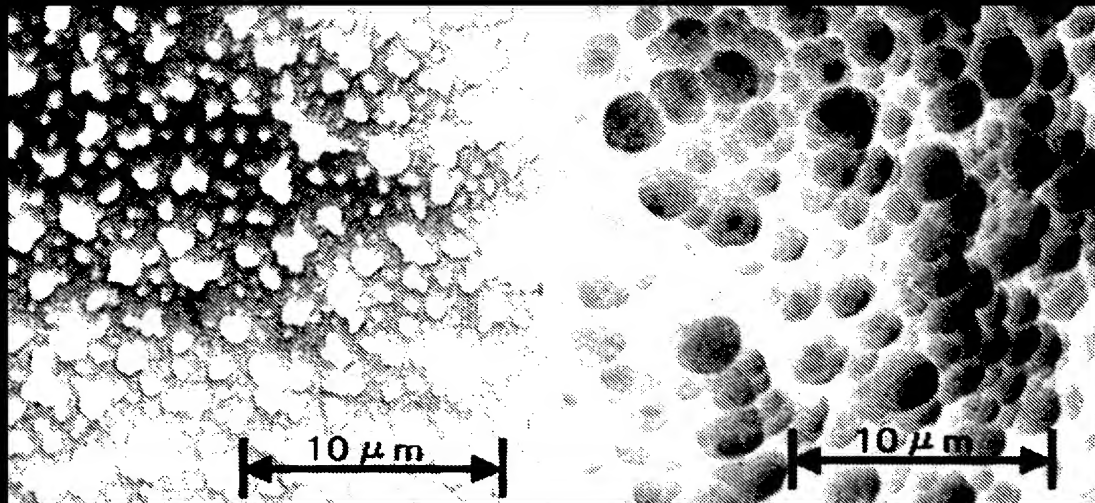
- [1] 導電性高分子を含む膜状体において、  
 (1) 前記導電性高分子は電解重合法により得られ、  
 (2) 前記膜状体は、良溶媒に浸漬させた場合に、該膜状体の膜面の面積が浸漬前に比べて30%以上増加する膨張を生じる  
 ことを特徴とする膜状体。
- [2] 前記導電性高分子は、モノマーがピロール及び／またはピロール誘導体である請求の範囲第1項に記載の膜状体。
- [3] 前記良溶媒が極性有機溶媒である請求の範囲第1項に記載の膜状体。
- [4] 前記良溶媒がアセトンまたはプロピレンカーボネートである請求の範囲第1項に記載の膜状体。
- [5] 前記膨張は、浸漬後における前記膜状体の膜面の面積が、浸漬前に比べて60%以上増加している請求の範囲第1項に記載の膜状体。
- [6] 浸漬後における前記膜状体の膜面の面積が、浸漬前に比べて80%以上増加している請求の範囲第1項に記載の膜状体。
- [7] 前記電解重合法は  
 モノマーがピロール及び／またはピロール誘導体であり、  
 電解液が式(1)で表されるパーフルオロアルキルスルホニルイミドイオンを含む  
 ことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の膜状体。



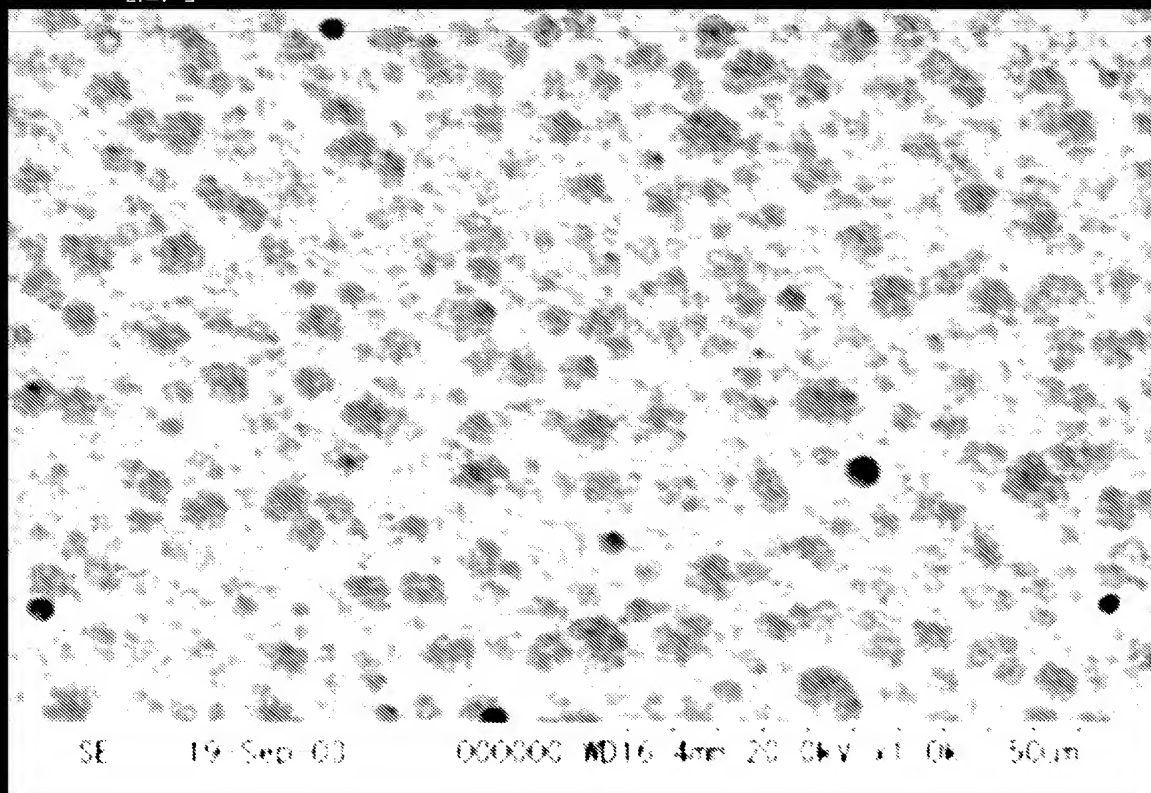
(ここで、n及びmは任意の整数。)



[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001701

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G61/12, H01B1/12, H01M4/86//H01M10/40, 14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G61/12, H01B1/12, H01M4/86//H01M10/40, 14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-306144 A (Toshio KUNUGI), 17 November, 1998 (17.11.98), Claims (Family: none)	1-6 7
A	JP 8-53566 A (NEC Corp.), 27 February, 1996 (27.02.96), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 64-75534 A (NISSHA Printing Co., Ltd.), 22 March, 1989 (22.03.89), Claims (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 May, 2005 (02.05.05)

Date of mailing of the international search report

31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G61/12, H01B1/12, H01M4/86 // H01M10/40, 14/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G61/12, H01B1/12, H01M4/86 // H01M10/40, 14/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 10-306144 A (功力利夫) 1998.11.17, 特 許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6 7
A	JP 8-53566 A (日本電気株式会社) 1996.02.27, 特 許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 64-75534 A (日本写真印刷株式会社) 1989.03.2 2, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.05.2005

国際調査報告の発送日

31.05.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4J

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3457